

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 32 647-PC Mn	WEITERES VORGEHEN Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 07/10/1998	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5 (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 20/10/1997
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/06375		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nichtrecherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt,
 - ☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
 - ☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
 - ☐ dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
 - ☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**
 - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**
 - ☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☒ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:

Abb. Nr. _____	<input type="checkbox"/> wie vom Anmelder vorgeschlagen	<input checked="" type="checkbox"/> keine der Abb.
	<input type="checkbox"/> weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.	
	<input type="checkbox"/> weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.	

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

Sinteradditive und SiO₂ enthaltende siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C04B35/593 C04B35/584 F16C33/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B F16C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 649 824 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 26. April 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 41 - Zeile 49; Ansprüche 1-10	1-3
A	US 4 517 037 A (T.L. FRANCIS ET AL.) 14. Mai 1985 siehe Spalte 2, Zeile 63 - Spalte 3, Zeile 2; Ansprüche 1-6; Beispiele 1-3; Tabelle 1	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Januar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hauck, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 98/06375

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 649824	A	26-04-1995	JP 2829229 B	25-11-1998
			JP 7118070 A	09-05-1995
			KR 127871 B	04-04-1998
			US 5635431 A	03-06-1997
<hr/>				
US 4517037	A	14-05-1985	US 4581295 A	08-04-1986
<hr/>				

Translation

PATENT COOPERATION T TY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Le A 32 647-PC Mn	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP98/06375	International filing date (day/month/year) 07 October 1998 (07.10.98)	Priority date (day/month/year) 20 October 1997 (20.10.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C04B 35/593, 35/584, F16C 33/04		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 05 May 1999 (05.05.99)	Date of completion of this report 14 January 2000 (14.01.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/06375

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages _____, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-3	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claim 1: The closest known prior art, EP-A-649824, cited on pages 1-2 and page 11 (see Claims 1-10 and page 3, lines 41-49), merely describes Si_3N_4 material additive compounds with a lower proportion of SiO_2 than the invention as per Claim 1. By using a **higher** proportion of SiO_2 , the invention consequently solves the problem in question, that is, improving the resistance of the material to acid corrosion, in an unexpected manner. Claim 1 should therefore meet the requirements of PCT Art. 33(2) and (3).

Claims 2, 3: These claims concern a method for producing or for using the product as per Claim 1. Consequently, they should also meet the requirements of PCT Art. 33(2) and (3).

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

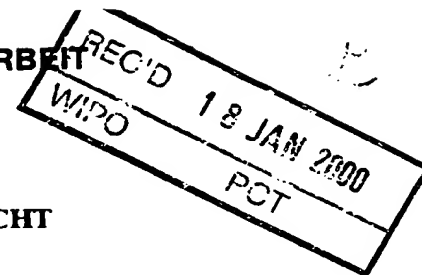
The term "oxide nitrite content" used in Claim 1 is vague and unclear and leaves the reader uncertain as to the meaning of the technical feature in question. As a consequence, the definition of the subject matter of this claim is not clear (PCT Article 6).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 32 647-PC Mn	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/06375	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 07/10/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 20/10/1997
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C04B35/593		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.


2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt _____ Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 05/05/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 14.01.00
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Niederlande Tel.: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter N. HAUCK Tel.

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.)

☒ der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung

☐ der Beschreibung, Seite

Seite

Seite

in der ursprünglich eingereichten Fassung

, eingereicht mit dem Antrag

, eingereicht mit Schreiben vom

☐ der Ansprüche, Nr.

Nr.

Nr.

Nr.

in der ursprünglich eingereichten Fassung

in der nach Artikel 19 geänderten Fassung

, eingereicht mit dem Antrag

, eingereicht mit Schreiben vom

☐ der Zeichnungen, Blatt / Abb.

Blatt / Abb.

Blatt / Abb.

in der ursprünglich eingereichten Fassung

, eingereicht mit dem Antrag

, eingereicht mit Schreiben vom

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

☐ Beschreibung: Seite

☐ Ansprüche: Nr.

☐ Zeichnungen: Blatt / Abb.

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit	Ansprüche	1-3	JA
	Ansprüche		NEIN
Erfinderische Tätigkeit	Ansprüche	1-3	JA
	Ansprüche		NEIN
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ansprüche	1-3	JA
	Ansprüche		NEIN

2. Unterlagen und Erklärungen

Anspruch 1: Der auf den Seiten 1-2 und 11 zitierte nächste bekannte Stand der Technik EP-A-649824 (siehe Ansprüche 1-10 und Seite 3, Zeilen 41-49) beschreibt lediglich SiO₂-ärmere Si₃N₄-Werkstoffadditivzusammensetzungen als die Erfindung gemäß Anspruch 1. Die Erfindung hat durch Verwendung **höherer** SiO₂-Anteile die gestellte Aufgabe, d.h. Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs gegenüber Säuren, somit in überraschender Weise gelöst. Anspruch 1 dürfte daher den Erfordernissen des Art. 33(2) und (3) PCT genügen.

Ansprüche 2,3: Diese Ansprüche beschreiben ein Verfahren zur Herstellung bzw. eine Verwendung des Produktes gemäß Anspruch 1. Daher dürften auch sie den Erfordernissen des Art. 33(2) und (3) PCT genügen.

VIII. B stimmte B m rkung n zur int rnati nal n Anm ldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

Der im Anspruch 1 benutzte Ausdruck "Oxidnitridgehalt" ist vage und unklar und läßt den Leser über die Bedeutung des betreffenden technischen Merkmals im Ungewissen. Dies hat zur Folge, daß die Definition des Gegenstands dieses Anspruchs nicht klar ist (Artikel 6 PCT).

PATENT COOPERATION TREATY

J. Mann

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year) 05 February 1999 (05.02.99)	To: <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> KB - RP Patente und Lizenzen D-51368 Leverkusen ALLEMAGNE 15. FEB. 1999 EINGANG BAYER AG LEVERKUSEN </div>
Applicant's or agent's file reference Le A 32 647-PC Mn	
International application No. PCT/EP98/06375	IMPORTANT NOTIFICATION International filing date (day/month/year) 07 October 1998 (07.10.98)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address FRASSEK, Lutz Emstädter Strasse 15 96472 Rödental Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

New applicant/inventor added for US

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer <i>D. Mülhausen</i> Dorothee Mülhausen Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

Europäisches Patentamt
Zweigstelle in DEN HAAG
Eingangsstelle
P.B. 5818

NL-2280 HV Rijswijk (ZH)

Bayer AG

Konzernbereich RP
Patente und Lizenzen

D-51368 Leverkusen
Telefon: (0214) 30-1 (Vermittlung)
Telefax: (0214) 30-3482
Telex: 85101-265 by d
Telegramme: Bayer Leverkusen
Konten: Postgirokonto Köln 37 82-501
Landeszentralbank Leverkusen 37508001

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht

Unsere Zeichen
KK/Mn/ed
Le A 32 647-PC

Telefon
0214-30 71166

Leverkusen.

27. Jan. 1999

PCT/EP 98/06375
Bayer AG, et al.

Gemäß Regel 92bis wird beantragt, Herrn

→ FRASSEK, Lutz (DE/DE)
Emstädter Strasse 15
D 96472 Rödental

als weiteren Miterfinder und Mitanmelder (nur USA) zu registrieren.

BAYER AG

i. l.

Dr. Volker Mann
Patente und Lizenzen

K. Kampmann
Patentverwaltung

Anlage: Zusatzblatt (weitere Unterschriften)

PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

Internationales Aktenzeichen

Internationales Anmeldedatum

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)
(max. 12 Zeichen) Le A 32 647-PC Mn

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG Sinteradditive und SiO₂-enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
51368 Leverkusen
DE

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:
0214 30 71166

Telefaxnr.:
0214 30 34 82

Fernschreibnr.:
85 101-265byd

Staatsangehörigkeit (Staat):
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: ☐ alle Bestimmungsstaaten ☒ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Wötting, Gerhard
Schulstr. 16
D 96450 Coburg
DE

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☒ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: ☐ Anwalt ☒ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
51368 Leverkusen, DE

Telefonnr.:
0214 30 71166

Telefaxnr.:
0214 30 34 82

Fernschreibnr.:
85 101-265byd

☐ Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER	
<i>Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.</i>	
<p><small>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</small></p> <p>Herrmann, Mathias Albert Mücke Ring 148 Paul-Schneider-Str. 27 D 01662 Meißen D 01640 Coswick DE DE</p>	<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>	
<p><small>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</small></p> <p>Michael, Grit Laubestr. 1 Haenel-Clauß-Str. 23 D 01309 Dresden D 01309 Dresden DE DE</p>	<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>	
<p><small>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</small></p> <p>Siegel, Stefan Rastatter Str. 5 D 01189 Dresden DE</p>	<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input checked="" type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>	
<p><small>Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)</small></p>	<p>Diese Person ist:</p> <p><input type="checkbox"/> nur Anmelder</p> <p><input type="checkbox"/> Anmelder und Erfinder</p> <p><input type="checkbox"/> nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)</p>
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):
<p>Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten: <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten <input type="checkbox"/> alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> nur die Vereinigten Staaten von Amerika <input type="checkbox"/> die im Zusatzfeld angegebenen Staaten</p>	
<p><input type="checkbox"/> Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.</p>	

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (*bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden*):

Regionales Patent

- ☒ **AP ARIPO-Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☒ **EA Eurasisches Patent:** AM Armenien, AZ Aserbaidshan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **EP Europäisches Patent:** AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **OA OAPI-Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (*falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben*).

Nationales Patent (*falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben*):

- | | |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanien | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Armenien | <input checked="" type="checkbox"/> LT Litauen |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Österreich | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxemburg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australien | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettland |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Aserbaidshan | <input checked="" type="checkbox"/> MD Republik Moldau |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagaskar |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados | <input checked="" type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarien | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolei |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexiko |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norwegen |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Neuseeland |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input checked="" type="checkbox"/> PL Polen |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Kuba | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik | <input checked="" type="checkbox"/> RO Rumänien |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Deutschland | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russische Föderation |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Dänemark | <input checked="" type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estland | <input checked="" type="checkbox"/> SE Schweden |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Spanien | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapur |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finnland | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slowenien |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slowakei |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgien | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadschikistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambia | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> GW Guinea-Bissau | <input checked="" type="checkbox"/> TR Türkei |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Kroatien | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Ungarn | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesien | <input checked="" type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Island | |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Usbekistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenia | <input checked="" type="checkbox"/> VN Vietnam |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirgisistan | <input checked="" type="checkbox"/> YU Jugoslawien |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Simbabwe |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kasachstan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia | |
- Kästchen für die Bestimmung von Staaten (für die Zwecke eines nationalen Patents), die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblaus beigetreten sind:
- ☒ und alle diejenigen Länder, die am Anmeldetag dem PCT beigetreten sind.

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (*Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.*)

Vom Anmeldeamt auszufüllen	
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> eingegangen: <input type="checkbox"/> nicht eingegangen:
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:	
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:	
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind): ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen
Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

31 May 1999 (31.05.99)

International application No.

PCT/EP98/06375

Applicant's or agent's file reference

Le A 32 647-PC Mn

International filing date (day/month/year)

07 October 1998 (07.10.98)

Priority date (day/month/year)

20 October 1997 (20.10.97)

Applicant

WÖTTING, Gerhard et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

05 May 1999 (05.05.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Jean-Marie McAdams

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Sinteradditive und SiO_2 -enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Sinteradditive und SiO_2 -enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

10 Keramische Werkstoffe finden immer breiteren Einsatz im Geräte- und Apparatebau - insbesondere in Lagern (Ceramic Airframe Bearings: Lubrications Engineering, 31 (1975), 558-564). Dabei haben sich vollkeramische Lager besonders
15 im Bereich der Mangelschmierung und in korrosiven Medien bewährt. In den verschiedensten Einsatzbereichen für Komponenten aus Hochleistungskeramik hat sich aber gezeigt, daß sie degradieren und eine zuverlässige Lebensdauervorhersage nicht möglich ist. Der Korrosionswiderstand ist dabei in erheblichem Maße von der Art des angreifenden Mediums, der Werkstoffzusammensetzung und der
20 überlagerten mechanischen Beanspruchung abhängig. Die Ursache dafür liegt in dem unterschiedlichen Reaktionsverhalten der einzelnen Gefügekomponenten der Keramiken (Matrixkörner, Korngrenzenphasen, Verunreinigungen) gegenüber Säuren, Basen oder unter hydrothermalen Bedingungen. Dabei zeigen flüssigphasengesinterte Werkstoffe wie Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid (LPSSIC),
25 die 5 bis 20 Vol.-% Korngrenzenphase enthalten, in Säuren und Basen einen Angriff entlang der Korngrenzenphase. Generell ist der Hauptangriffspunkt bei der Säure- und Laugekorrosion im Temperaturbereich $<180^\circ\text{C}$ die Korngrenzenphase. Diese wird aber nicht vollständig herausgelöst, was dadurch deutlich wird, daß auch Werkstoffe, die bis zum Zentrum durchkorrodiert sind, noch Festigkeiten um 300 bis 400 MPa aufweisen.

30 Die Korrosionsraten bei der Korrosion im sauren Bereich sind stark von der Werkstoffzusammensetzung abhängig. Aus EP-A 649 824 ist bekannt, daß $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltige Werkstoffe eine gute Säurebeständigkeit aufweisen, ohne daß die Ursache für dieses Verhalten vollkommen bekannt ist. Ein Weg zur weiteren Verbesserung der Säurebeständigkeit von Siliciumnitridwerkstoffen mit Seltenerdoxiden, Y_2O_3 und

gegebenenfalls Al_2O_3 als Sinteradditive ist die Reduzierung der Menge dieser Sinteradditive. Die dadurch verbesserte Korrosionsbeständigkeit muß allerdings durch höhere Aufwendungen bei der Herstellung erkaufte werden, da zur Verdichtung die HIP-Technologie gebraucht wird (EP-A 414 383). Aus Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 287 (1993) und Key Engineering Materials 113 (1996), S. 227-237 ist weiterhin bekannt, daß es bei sehr hohen Konzentrationen von Säuren zu einer Verringerung der Korrosion kommt, was im Fall der Phosphorsäure durch die Ausbildung einer Passivierungsschicht erklärt werden konnte, siehe Corrosion of High Performance Ceramics; Springer Verlag, Berlin, 1992; S. 76 bis 78.

Es bestand daher ein großer Bedarf an säurestabilen keramischen Werkstoffen.

Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung von keramischen Werkstoffen auf Basis von Si_3N_4 , die eine hohe Korrosionsbeständigkeit, d.h. z.B. eine geringe Masseänderung und geringe Festigkeitsverluste nach Säurebehandlung aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß ein Siliciumnitridwerkstoff, unabhängig von der Art seiner Herstellung eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber Säuren aufweist, wenn ein möglichst hoher Gehalt an SiO_2 realisiert wird und eine Bildung von Siliciumoxidnitrid vermieden wird, d.h. wenn das Molverhältnis des Siliciumdioxids in der Korngrenzenphase zu den Sinteradditiven einschließlich SiO_2 in der Korngrenzenphase $>60\%$ sowie der Oxidnitridgehalt ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt) $<1\%$ ist.

Gegenstand der Erfindung sind daher Sinteradditive und SiO_2 enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, deren Molverhältnis des Siliciumdioxids in der Korngrenzenphase zu den Sinteradditiven einschließlich SiO_2 in der Korngrenzenphase $>60\%$, vorzugsweise $>65\%$, sowie der Oxidnitridgehalt ($\text{SiO}_2\text{N}_2\text{O}$) $<1\%$ ist.

Als Sinteradditive werden die zugegebenen Stoffe verstanden, die während der Sinterung die flüssige Phase bilden und in der Korngrenzenphase verbleiben.

Die Korngrenzenphase in Siliciumnitridwerkstoffen entsteht durch Erstarren der bei der Sinterung vorhandenen flüssigen Phase. Sie enthält die Sinteradditive, Siliciumdioxid und zum Teil gelöstes Siliciumnitrid. Je nach Bedingungen der thermischen Behandlung (Abkühlgeschwindigkeit usw.) ist sie amorph oder teilkristallin. In der Regel benetzt sie die Siliciumnitridpartikel und bildet ein dreidimensionales Netzwerk.

Sinteradditive der Korngrenzenphase im Sinne der Erfindung sind dabei vorzugsweise Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Seltene Erdoxide, Erdalkalioxide und Al_2O_3 .

Die Menge der zugesetzten Sinteradditive + SiO_2 wird vorzugsweise so gewählt, daß der Anteil an Korngrenzenphase im gesinterten Werkstoff < 20 Vol-%, besonders bevorzugt 0,1 - 17 Vol-%, ganz besonders bevorzugt 3 bis 15 Vol-%, beträgt.

In einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Siliciumnitridwerkstoffe weitere Additive auf.

Solche Additive sind z.B. reaktive Additive, d.h. solche, die mit Si_3N_4 reagieren und SiO_2 bilden, wie TiO_2 , WO_3 und/oder MoO_3 . So reagiert TiO_2 z.B. zu TiN , während z.B. WO_3 und MoO_3 Silicide bilden unter gleichzeitiger Oxidation von Si_3N_4 zu SiO_2 .

Ebenfalls können auch solche Additive zugesetzt werden, die als Dispersionsphasen erhalten bleiben, wie z.B. SiC , TiN , $MoSi_2$, $TiCN$ und/oder HfO_2 oder aber auch mit dem Si_3N_4 Mischkristall-bildende Zusätze, wie AlN .

Die Additive, die mit Si_3N_4 reagieren und SiO_2 bilden sind vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 10 mol-%, vorzugsweise < 5 mol-%, bezogen auf Si_3N_4 , vorhanden.

Die als Dispersionsphase erhalten bleibenden Additive sind vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 30 Vol-% enthalten.

Mischkristallbildende Zusätze sind vorzugsweise in Mengen von 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise <15 mol-%, bezogen auf Si_3N_4 vorhanden.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Porosität des Werkstoffes <2 %.

Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes, wonach entweder alleine oder in Kombination

10

a) das eingesetzte Si_3N_4 -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven und gegebenenfalls weiteren Additiven thermisch oxidiert wird oder

15

b) das Si_3N_4 -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven und gegebenenfalls weiteren Additiven während der Mahlung tribooxidiert wird oder

c) das Si_3N_4 -Pulver vor oder während der Mahlung mit Sinteradditiven oder mit SiO_2 oder mindestens einer SiO_2 -bildenden Komponente

20

versetzt wird.

Für die Verfahren nach a), b) und c) kann jedes handelsübliche Si_3N_4 -Pulver eingesetzt werden.

25

Die thermische Oxidation a) erfolgt dabei in einer oxidierenden Atmosphäre, vorzugsweise in Luft, O_2 und/oder Wasserdampf bei Temperaturen von 300 bis 1400°C. Bei der Variante a) kann auch ein Mahlschritt vor- oder nachgeschaltet sein.

30

Die Tribooxidation b) während der Mahlung erfolgt durch intensive Mahlung des Si_3N_4 -Pulvers trocken oder in einer Flüssigkeit, wie H_2O , einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Aceton, Hexan oder Alkohol.

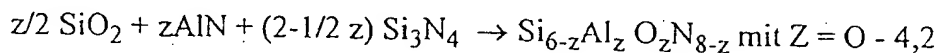
Das Mahlen wird vorzugsweise in Kugelmøhlen durchgeführt und zwar solange, bis das gemahlene Si_3N_4 eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert), vorzugsweise gemessen mit dem Master Sizer S $< 2,5 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 1 \mu\text{m}$ ist, und diese das geforderte Molverhältnis von SiO_2 zu Sinteradditiven aufweist.

Bei der Variante c) können als SiO_2 -bildende Komponente Siloxane, Silane, Silicoharze (siehe Material Science and Technology Vol. 178, Processing of Ceramics, VCH, Weinheim, (1996) Part II, 4-47, DE-A 43 18 974, EP-A 0 412 428, sowie die beschriebenen reaktiven Additive, wie z.B. TiO_2 , WO_3 und MoO_3 eingesetzt werden.

Die Menge an SiO_2 -bildenden Komponenten ist abhängig vom gewünschten SiO_2 -Gehalt des Sinterformkörpers.

Die Herstellung des Sinterwerkstoffes aus den nach den Varianten a), b) und/oder c) erhalten Pulvermischungen erfolgt vorzugsweise gemäß der allgemein üblichen keramischen Technologie.

Durch den Einbau der Sinteradditive oder der mischkristallbildenden Zusätze und/oder SiO_2 in das Siliciumnitridkristallgitter kann auch das Verhältnis von SiO_2 zu den Sinteradditiven beeinflusst werden. In diesem Falle ist bei der Bestimmung des SiO_2 /Sinteradditivverhältnisses der Anteil der ursprünglichen Sinteradditive bzw. SiO_2 , um den in das Kristallgitter eingebauten Anteil zu verringern. Das spielt insbesondere eine Rolle bei den α' - und β' -SiAlONen, z.B. nach folgender Gleichung:



Dies ist bei der Berechnung der Einwaage zu berücksichtigen.

Gegenstand der Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Werkstoffe im Geräte und Apparatebau, insbesondere in Lagerungen.

5 Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne dabei limitierend zu wirken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

5 Si_3N_4 -Pulver (Baysinid®, erhältlich bei der Firma Bayer AG) Y_2O_3 (grade fine, erhältlich bei der Firma H.C. Starck) und Al_2O_3 -Pulver (AKP-50®, erhältlich bei der Firma Sumitomo) und TiO_2 (P25, erhältlich bei der Firma Degussa) werden entsprechend der in der Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung gemischt, in einer Rührwerkskugelmühle 3 h in wässriger Suspension homogenisiert, sprühgetrocknet und zu
10 Körpern von 50 x 60 x 8 mm gepreßt. Die Teilchengröße (d_{50} -Wert) des Versatzes nach der Homogenisierung betrug 0,5 μm , gemessen mit dem Master Sizer S bei pH 11,0. Die Körper werden bei 600°C 1 h an der Luft ausgeheizt. Sie werden bei 1830°C 1,5 h bei 50 bar N_2 gasdruckgesintert. Die Gewichtsverluste der Proben betragen <0,3 bis 1,8 %, abhängig vom TiO_2 -Gehalt des Versatzes. Die gesinterten
15 Proben werden in Prüfstäbe zerschnitten und geschliffen.

Der Versatz 1 b wurde 6 h mit höherer Umdrehungszahl gemahlen, um den Sauerstoffgehalt zu erhöhen.

20 Beispiel 2

Das Beispiel wurde analog Beispiel 1 hergestellt. Die Besonderheiten sind im weiteren beschrieben.

25 Die Beispiele 2a und 2b wurden analog Beispiel 1b aufbereitet.

Die Sinterung des Beispiels 2a erfolgte in einem BN-beschichteten Grafittiegel in einem BN-Pulverbett. Der Gewichtsverlust betrug 1,8 %. Im Beispiel 2b wurde die Probe in einem RBSN Tiegel gesintert. Der Gewichtsverlust betrug 0,2 %.

Im Beispiel 2c wurde zusätzlich 1,5 % Silikonharz als Binder verwendet. Die Beispiele 2e und 2f wurden aus plasmachemisch hergestelltem Siliciumnitridpulver mit einer Oberfläche von 60 m²/g und einem SiO₂-Gehalt von 8 % hergestellt. Die Proben wurden bei 1800°C heißgepreßt.

5

Beispiel 3

Die Probekörper wurden analog Beispiel 1 hergestellt. Die Verdichtung erfolgte durch ein Sinter-HIP-Verfahren, wobei durch den RBSN-Tiegel und ein hohes Probenvolumen/Nutzvolumenverhältnis der Gewichtsverlust auf <1,5 % reduziert wurde.

10

Beispiel 4

Die Probekörper wurden analog Beispiel 2 hergestellt.

15

Beispiel 5

Die Probekörper wurden analog Beispiel 1 hergestellt, die Sinterung erfolgte bei 1800°C.

20

Die jeweiligen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet. Exemplarisch finden sich die bei der Prüfung der Korrosionsbeständigkeit aufgetragenen Masseverluste der Beispiele 1-4 in Abb.1

25

Zur Bestimmung der in Tabelle 1 aufgeführten Daten wurden folgende Meßmethoden benutzt:

30

Aus den gesinterten Körpern wurden Biegebruchstäbe 3 x 4 x 50 mm herausgeschnitten und zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und des Korrosionsverhaltens genutzt.

Die Festigkeit wurde mittels 4 Punkt Methode (Auflageabstand 20/40 mm) bestimmt.

- 5 Das Korrosionsverhalten wurde in thermostatierten Glasbehältern mit 1 N Säure bestimmt. Das Säure/Feststoffverhältnis war >200 ml/10 g Proben. Alle 100 h wurde die Säure gewechselt. Der Masseverlust der Proben wurde durch periodische Wägung nach definierten Zeitabschnitten bestimmt (siehe Δm in Tab. 1). Die Proben wurden vor der Wägung mit H_2O -dest. gespült und getrocknet.
- 10 Der Gehalt an Oxidnitrid wurde an den Proben mittels XRD Messungen bestimmt. Dazu wurde $CuK\alpha$ -Strahlung verwendet. Die quantitative Bestimmung erfolgte mittels eines Rietveld-Programmes (Refine++). Die Nachweisgrenze lag bei 0,8 Masse% Si_2N_2O .
- 15 Der Sauerstoffgehalt wurde mittels Heißgasextraktionsmethode bestimmt. Der Fehler betrug <0,1 Masse%. Aus dem Sauerstoffgehalt wurde der SiO_2 -Gehalt berechnet.
- 20 Die Porosität wurde an polierten Schliffen (Präparation entsprechend Practical Metallography, 27 (1990, 503-513)) bei einer Vergrößerung von 1 000 mittels automatischer Bildanalyse (Quantiment 570) bestimmt. Der Flächenanteil der Poren im Schliff wurde dabei dem Volumenanteil gleichgesetzt. Parallel dazu erfolgte die Dichtebestimmung mittels Auftriebsmethode, gemäß EN 993-1.

Tabelle 1 Zusammensetzungen und Korrosionsverhalten der Werkstoffe

Nr.	Additive	SiO ₂ /x (Additiv + SiO ₂) Mol %	Si ₂ N ₂ O/(Si ₂ N ₂ O) + βSi ₃ N ₄ Oxidnitrid- Gehalt %	Eigenschaften unkorrodert		Korrosionsbe- dingungen	Eigenschaften korrodierter Proben		
				Porosität	σ _{4b} MPa		Δm(100h), mg/cm ²	Δm(500h), mg/cm ²	σ _{4b} , MPa (500h)
1a	V 5Y ₂ O ₃ 2Al ₂ O ₃ 1 TiO ₂	45	0	<0,5	850	In HCl, 60°C	5,6	8,5	450
1b	E 5Y ₂ O ₃ 2Al ₂ O ₃ 1 TiO ₂ +SiO ₂	65	0	<0,5	850		0,3	0,3	800
1c	E 5Y ₂ O ₃ 2Al ₂ O ₃ 5 TiO ₂	74	0	<0,5	825		0,24	0,26	750
1d	V 5Y ₂ O ₃ 2Al ₂ O ₃ 7,5 TiO ₂	80,4	33	<0,5	800		7,5	9,5	550
2a	V 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃	30	0	<0,5	800	In HCl, 60°C	10	16	450
2b	E 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃	74	0	<0,5	820		0,2	0,2	750
2c	E 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃	72	0	<0,5	800		0,21	0,23	730
2d	V 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃	30	0	<0,5	820	In H ₂ SO ₄ , 60°C	9	-	450
2e	E 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃ + SiO ₂	63	0	<0,5	725		0,32	0,38	650
2f	V 5Y ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃ + SiO ₂	81	27	<0,5	765		2,2	8,3	530
3	E 5Y ₂ O ₃ 1,5 Al ₂ O ₃ + 0,5 TiO ₂	63	0	<0,5	800	In H ₂ SO ₄ , 60°C	0,35	0,5	700
4	V 3Y ₂ O ₃ 1,8 Al ₂ O ₃	75,3	12	<0,5	730		1,4	4,5	520
5a	E 3MgO 2 Al ₂ O ₃	75	0	<0,5	820	In H ₂ SO ₄ , 60°C	0,1	0,1	750
5b	V 3MgO 2 Al ₂ O ₃	45	0	<0,5	730		0,3	0,45	630

V = Vergleichsbeispiel; E = erfindungsgemäßes Beispiel

2a Masseverlust beim Sintern 1,6 %; 2b Masseverlust beim Sintern 0,2 %

x in der Korngrenzphase

Kommentierung der Ergebnisse:

- Der Werkstoff gemäß EP-A 649 824 wurde in Beispiel 1 nachvollzogen, ohne den Sauerstoffgehalt zu kontrollieren und zeigt unter unseren Bedingungen einen Masse-
- 5 verlust von 8,5 mg/cm². Bei einer Einstellung des SiO₂ Gehaltes kommt es zu einer Verbesserung des Korrosionsverhaltens bei nominell gleichen Werkstoffen um Faktor 30 (wie die Beispiele 1a und 1b zeigen). Wie wichtig die Kontrolle des Sauer-
- stoffgehaltes nicht nur bei der Versatzherstellung ist, zeigt der Vergleich der Beispiele 2a zu 2b und 2c. Während es im Beispiel 2a zu einem hohen
- 10 Gewichtsverlust beim Sintern kommt, der den Gehalt an SiO₂ im gesinterten Werkstoff drastisch reduziert, zeigen Proben, die unter kontrollierten Bedingungen gesintert wurden und einen geringen Gewichtsverlust aufweisen (2b und 2c), das angestrebte günstige Korrosionsverhalten.
- 15 Es zeigt sich, daß der hohe SiO₂-Gehalt zu einer Veränderung der Korrosionskinetik führt. Während bei herkömmlichen Werkstoffen bis in Korrosionsschichtdicken von mehreren 100 µm ein lineares Zeitgesetz zwischen Korrosionsschichtdicke und Reaktionszeit gilt, kommt es in den erfindungsgemäßen Werkstoffen zu einer Passivierung schon nach wenigen µm Reaktionstiefe (Abb. 2). Diese Passivierung
- 20 tritt um so schneller ein, je geringer der Additivgehalt und je geringer die Korngröße der Siliciumnitridkörner im Werkstoff sind.

Patentansprüche

1. Sinteradditive und SiO_2 enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis des Siliciumdioxides in der Korngrenzenphase zu den Sinteradditiven einschließlich SiO_2 in der Korngrenzenphase $>60\%$ sowie der Oxidnitridgehalt $<1\%$ ist.
5
2. Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitridwerkstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß entweder alleine oder in Kombination
10
 - a) das eingesetzte Si_3N_4 -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven thermisch oxidiert wird,
 - b) das Si_3N_4 -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven und gegebenenfalls weiteren Additiven während der Mahlung tribooxidiert wird, und/oder
15
 - c) das Si_3N_4 -Pulver vor oder während der Mahlung mit Sinteradditiven mit mindestens einer SiO_2 -bildenden Komponente oder SiO_2 versetzt wird.
20
3. Verwendung der Siliciumnitridwerkstoffe nach Anspruch 1 im Geräte- und Apparatebau, insbesondere in Lagerungen.

1/2

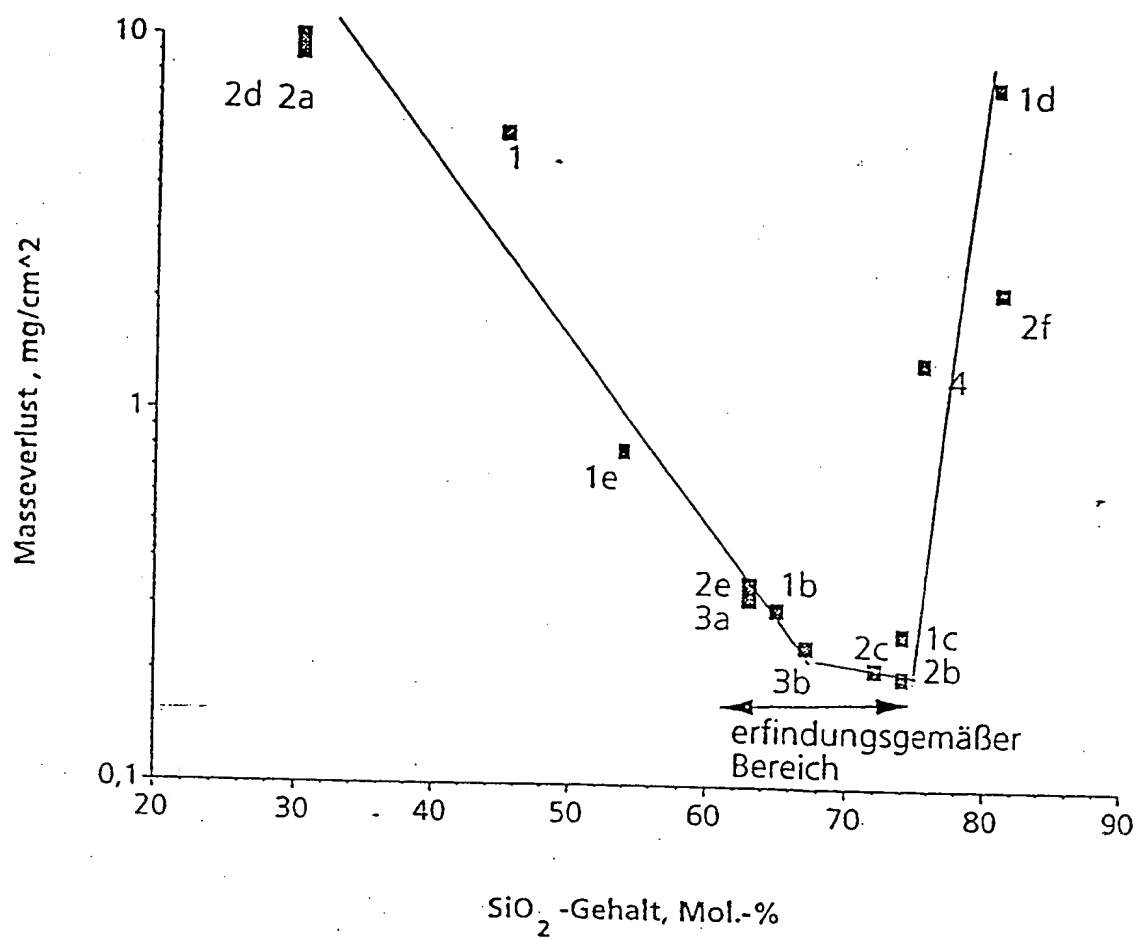


Fig. 1

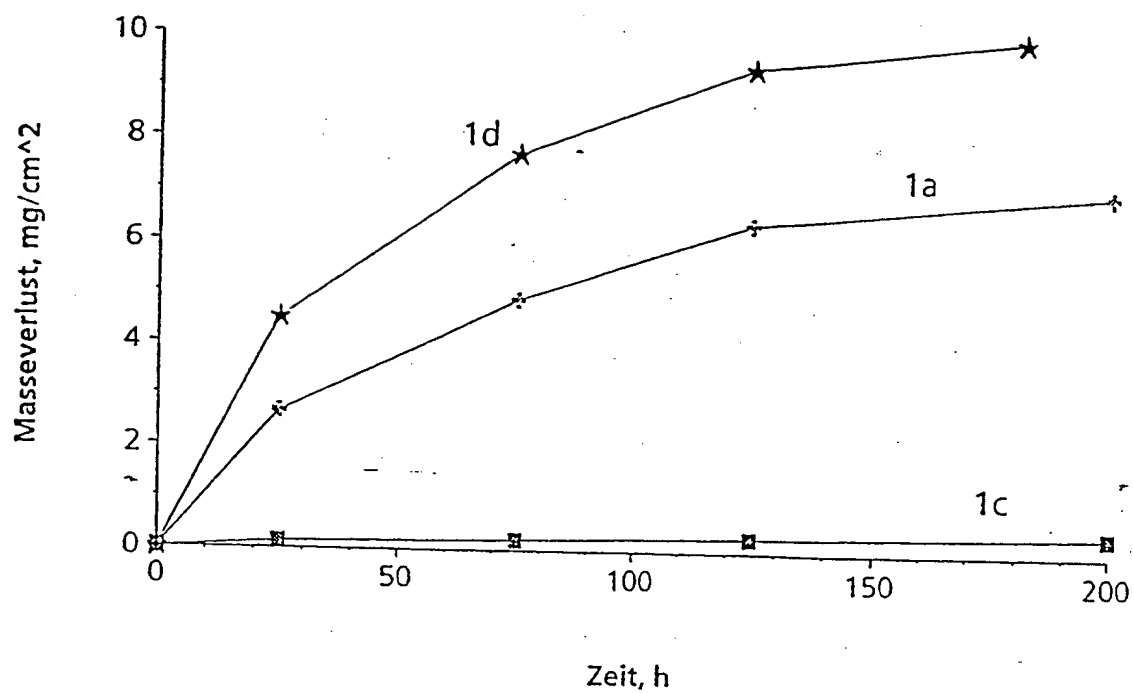


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C04B35/593 C04B35/584 F16C33/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B F16C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 649 824 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 26 April 1995 cited in the application see page 3, line 41 - line 49; claims 1-10 ---	1-3
A	US 4 517 037 A (T.L. FRANCIS ET AL.) 14 May 1985 see column 2, line 63 - column 3, line 2; claims 1-6; examples 1-3; table 1 -----	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 January 1999

Date of mailing of the international search report

21/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauck, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06375

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 649824	A	26-04-1995	JP 2829229 B	25-11-1998
			JP 7118070 A	09-05-1995
			KR 127871 B	04-04-1998
			US 5635431 A	03-06-1997
US 4517037	A	14-05-1985	US 4581295 A	08-04-1986

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C04B35/593 C04B35/584 F16C33/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C04B F16C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 649 824 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 26. April 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 41 - Zeile 49; Ansprüche 1-10	1-3
A	US 4 517 037 A (T.L. FRANCIS ET AL.) 14. Mai 1985 siehe Spalte 2, Zeile 63 - Spalte 3, Zeile 2; Ansprüche 1-6; Beispiele 1-3; Tabelle 1	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hauck, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06375

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 649824 A	26-04-1995	JP 2829229 B	25-11-1998
		JP 7118070 A	09-05-1995
		KR 127871 B	04-04-1998
		US 5635431 A	03-06-1997
US 4517037 A	14-05-1985	US 4581295 A	08-04-1986